

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000142

International filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-100302  
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月 3 0 日  
Date of Application:

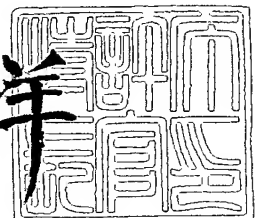
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 0 0 3 0 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 1 0 0 3 0 2 ]

出   願   人            シャープ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 04J00696  
【提出日】 平成16年 3月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 31/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内  
    【氏名】 奈須野 善之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内  
    【氏名】 小浜 範芳  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内  
    【氏名】 西村 和仁  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内  
    【氏名】 早川 尚志  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005049  
    【氏名又は名称】 シャープ株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100065248  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 野河 信太郎  
    【電話番号】 06-6365-0718  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 014203  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0306384

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基板の少なくとも一部の表面領域上に形成された第 1 の透明導電層を備え、第 1 の透明導電層は、少なくとも 1 つの開口部を有し、第 1 の透明導電層の開口率が 0.8 ~ 37 % であり、かつ、開口部の平均半径が 3.13  $\mu$ m 以下である光電変換装置用基板。

**【請求項 2】**

第 1 の透明導電層は、その表面上に凹凸を有する請求項 1 に記載の光電変換装置用基板。

**【請求項 3】**

第 1 の透明導電層上に、第 1 の透明導電層の開口部を被覆する第 2 の透明導電層をさらに備える請求項 1 又は 2 に記載の光電変換装置用基板。

**【請求項 4】**

第 2 の透明導電層は、その膜厚が、10 ~ 100 nm である請求項 3 に記載の光電変換装置用基板。

**【請求項 5】**

第 1 及び第 2 の透明導電層は、その合成されたシート抵抗が 5 ~ 25  $\Omega/\square$  である請求項 3 又は 4 に記載の光電変換装置用基板。

**【請求項 6】**

基板の少なくとも一部の表面領域上に形成された第 1 の透明導電層を備え、第 1 の透明導電層は、少なくとも 1 つの開口部を有し、第 1 の透明導電層のヘイズ率が 66 % 以上であり、かつ、基板及び第 1 の透明導電層を通過する光の透過率が 76 % 以上である光電変換装置用基板。

**【請求項 7】**

第 1 の透明導電層上に、第 1 の透明導電層の開口部を被覆する第 2 の透明導電層をさらに備え、第 1 及び第 2 の透明導電層は、その合成されたシート抵抗が 5 ~ 25  $\Omega/\square$  である請求項 6 に記載の光電変換装置用基板。

**【請求項 8】**

請求項 1 ~ 7 に記載の光電変換装置用基板上に、光電変換層と、裏面電極層とをこの順に重ねて備える光電変換装置。

**【請求項 9】**

請求項 1 ~ 7 に記載の光電変換装置用基板上に、複数の光電変換層と、裏面電極層とをこの順に重ねて備え、隣接する 2 つの光電変換層の少なくとも 1 組に挟持された第 1 の中間層を備える積層型光電変換装置。

**【請求項 10】**

第 1 の中間層は、第 1 の中間層を挟持する 1 組の光電変換層が互いに接触するような、少なくとも 1 つの開口部を有する請求項 9 に記載の積層型光電変換装置。

**【請求項 11】**

第 1 の中間層とその上の光電変換層との間に、第 1 の中間層の開口部を被覆する第 2 の中間層をさらに備える請求項 10 に記載の積層型光電変換装置。

**【請求項 12】**

第 2 の中間層は、その膜厚が、第 1 の中間層より薄い請求項 11 に記載の積層型光電変換装置。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】光電変換装置用基板及び光電変換装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高い光電流および変換効率を得ることができる光電変換装置用基板及び光電変換装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

石油等の化石燃料は、将来の枯渇が懸念されており、かつ地球温暖化現象の原因となる二酸化炭素排出の問題がある。近年、特に環境意識の高まりやシステムの低価格化などにより、太陽光発電システムの普及が拡大してきており、石油等の化石燃料の代替エネルギーとして期待されている。

## 【0003】

一般的な太陽電池は、バルク太陽電池と薄膜太陽電池に分類される。バルク太陽電池とは、単結晶および多結晶シリコンや、ガリウム砒素化合物太陽電池等のバルク結晶の半導体を用いて作られるもので、現在すでに量産技術が確立されているものが多い。しかし、最近ではバルク太陽電池の急激な生産量の増加による原料不足や低コスト化が困難であるといった問題がある。それに対して、薄膜太陽電池は使用する半導体の量を大幅に減らすことができるため、原料不足問題が解消できるとともに、大幅な低コスト化の可能性をもつ次世代型の太陽電池として注目されている。具体的には、前記バルク太陽電池が数百 $\mu\text{m}$ の厚さを有するのに対し、前記薄膜太陽電池は半導体層の厚さが10 $\mu\text{m}$ ～数 $\mu\text{m}$ 以下である。該薄膜太陽電池の構造は、一般的に下記の2つのタイプに分類することができる。すなわち、透光性基板上に透明導電層、光電変換層、裏面電極層の順に積層し、透光性基板側から光を入射するスーパーストレートタイプと、基板上に導電層、光電変換層、透明導電層、裏面電極層（金属グリッド電極）の順に積層し、該金属グリッド電極側から光を入射するサブストレートタイプである。ここで、裏面電極層は、光電変換層を挟んで基板と反対側の電極層のことである。

## 【0004】

上述のように、薄膜太陽電池は使用する半導体量が少ないため、高い変換効率を得るためには、半導体層に入射する光を有効に利用する技術が非常に重要である。そのための技術の1つとして、光閉じ込め技術が挙げられる。光閉じ込め技術とは、光電変換層と屈折率の異なる材料との界面に光を散乱・屈折させるような構造を形成することによって、光電変換層内での実質的な光路長を伸ばすことで光吸収量を増加させ光電変換効率を向上させる技術である。

## 【0005】

特に、前記スーパーストレートタイプの薄膜太陽電池において光閉じ込め効果を向上させるためには、前記透明導電層が次の2つの効果を有することが要求される。第一に、前記透明導電層における光吸収が少ないこと、すなわち、高い透過率を有することである。

これにより、透光性基板側から薄膜太陽電池に入射する光をより多く光電変換層に送り込むことができる。第二に、前記透明導電層が入射光を有効に散乱・屈折させることができる構造（光閉じ込め構造）を有することである。該光閉じ込め構造としては、前記透光性基板、前記透明導電層等の表面凹凸を利用する場合が多い。また、前記光閉じ込め構造を評価する物性値の1つとしてヘイズ率が利用されることが一般的に知られており、ヘイズ率が高ければ高いほど該構造による散乱・屈折光が増加することを示す。さらに、光閉じ込め効果とは別に前記透明導電層に求められる要件として、電気抵抗（シート抵抗）が低いことも重要である。前記透明導電層は光電変換層において発生した電力を集めて取り出すための集電電極の役割も兼ねているので、シート抵抗が低ければ低いほど抵抗損失が低減され、高い光電変換効率を得ることができるのである。

## 【0006】

上記光閉じ込め効果を利用した従来技術として以下のようなものが挙げられる。例えば

、特許文献1では透明導電層表面に形成される円形状の穴の大きさや密度、さらには穴の表面に形成される凹凸の高低差や凹凸の間隔を規定している。また、特許文献2では透明導電層表面の凹凸の高低差の二乗平均値や凹凸の傾斜角を規定している。しかし、凹凸の高低差が大きく、凹凸ピッチが小さい表面凹凸構造を有する基板を用いた場合には凹凸に起因した機械的または電氣的な欠陥が生じやすく、欠陥が太陽電池の開放端電圧の低下や歩留まりの低下をもたらすという問題が生じる。そのため、光電変換装置の性能のばらつきが大きくなるとして、特許文献3では2層構造の透明導電層により1層目と2層目の凹凸の高低差を規定することで、光電変換ユニット層の欠陥を低減し、光電変換特性のばらつきを低減できるとしている。

【特許文献1】特開2002-314109号公報

【特許文献2】特開2002-141525号公報

【特許文献3】特開2000-252500号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上述したように、前記透明導電層を高透過率かつ高ヘイズ率とすることにより光閉じ込め効果を向上させるためには、以下に述べるような課題を解決する必要がある。

【0008】

第一に、前記透明導電層を高透過率にするということは、換言すれば該透明導電層における光吸収を少なくすることであり、そのためには該透明導電層の膜厚を薄くする必要がある。しかし、該透明導電層の膜厚を薄くするにつれてシート抵抗が高くなり直列抵抗損失が増加するため、太陽電池の変換効率が低下してしまう。また、膜厚を薄くすると表面凹凸を形成したときの高低差が小さくなり、ヘイズ率は低下する。

【0009】

第二に、透明導電層を高ヘイズ率とするために表面に大きな凹凸形状を形成するためには、透明導電層の膜厚が厚いことが必要となる。しかし、膜厚を厚くすると透明導電層中の光吸収量が増加するため透過率は低下し、変換効率が低下する。

【0010】

従って、高ヘイズ率と高透過率、および低シート抵抗の条件を同時に満たす透明導電層を作製することは困難である。

【0011】

また、上記特許文献1及び特許文献2記載の従来技術は、透明導電層表面の凹凸による光散乱を増加させるためのもので透明導電層の透過率を高めることはできない。

【0012】

また、特許文献3記載の従来技術は、透明導電層の凹凸形状に起因する機械的または電氣的な欠陥の発生を抑制することはできるが、第1の透明導電層の上に第2の透明導電層を形成することにより透明導電層全体の膜厚が増加し、透過率の低下を招くため、光電変換装置の光電流を増加することはできない。

【0013】

本発明は、係る事情に鑑みてなされたものであり、透明導電層の膜厚が厚い場合であっても高透過率を確保できる光電変換装置用基板、高透過率及び高ヘイズ率を両立させることができる光電変換装置用基板、高透過率、高ヘイズ率、及び低シート抵抗を同時に達成することができる光電変換装置用基板を提供するものである。

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

【0014】

本発明の光電変換装置用基板は、基板の少なくとも一部の表面領域上に形成された第1の透明導電層を備え、第1の透明導電層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1の透明導電層の開口率が0.8～37%であり、かつ、開口部の平均半径が3.13 $\mu$ m以下である。

## 【0015】

発明者は、第1の透明導電層が少なくとも1つの開口部を有している場合、第1の透明導電層の膜厚が厚い場合であっても、第1の透明導電層の透過率を実質的に大きくすることができることを見出した。また、発明者は、第1の透明導電層の開口率が0.8~37%であり、かつ、開口部の平均半径が $3.13\mu\text{m}$ 以下となるように開口部を形成することにより、第1の透明導電層の表面上に凹凸を形成した場合に、高透過率及び高ヘイズ率を両立させることができることを見出し、本発明の完成に到った。

## 【0016】

また、本発明の光電変換装置用基板は、第1の透明導電層上に、第1の透明導電層の開口部を被覆する第2の透明導電層をさらに備えることが好ましい。これにより、透明導電層全体のシート抵抗を小さくすることができる。また、第2の透明導電層の膜厚を、第1の透明導電層よりも薄く形成することができ、透明導電層全体の透過率の低下を小さくすることができる。従って、この場合、高透過率、高ヘイズ率及び低シート抵抗を同時に達成することができる。

## 【0017】

また、このような光電変換装置用基板を用いて光電変換装置を製造すると、その光電変換効率を大きくすることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

## 1. 第1の実施形態

本発明の第1の実施形態に係る光電変換装置用基板は、基板の少なくとも一部の表面領域上に形成された第1の透明導電層を備え、第1の透明導電層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1の透明導電層の開口率が0.8~37%であり、かつ、開口部の平均半径が $3.13\mu\text{m}$ 以下である。

## 【0019】

## 1-1. 基板

スーパーストレートタイプ構造を有する光電変換装置においては、上記基板として透光性基板が用いられるが、サブストレートタイプ構造を有する光電変換装置においては、上記基板としてステンレスなどの不透光性基板を用いてもよい。以下、スーパーストレートタイプ構造を有する光電変換装置用の基板について説明するが、サブストレートタイプ構造を有する場合でも同様に適用できる。透光性基板の材料として、ガラス、又はポリイミド系やポリビニル系の耐熱性を有する樹脂、さらにはそれらが積層されたもの等、種々のものが使用できる。透光性基板の厚さは、特に限定されるものではないが、構造を支持できる適当な強度や重量を有するようなものであればよい。また、表面に凹凸が形成されていてもよい。さらには、それらの表面に金属膜、透明導電膜、あるいは絶縁膜等を被覆したものであってもよい。

## 【0020】

## 1-2. 第1の透明導電層

第1の透明導電層は、透光性基板の少なくとも一部の表面領域上に形成されていてもよく、透光性基板表面全体上に形成されていてもよい。

## 【0021】

第1の透明導電層は、透明導電性の材料からなり、例えば、ITO、酸化錫、及び酸化亜鉛等の透明導電性膜を用いるとよい。なお、第1の透明導電層の材料中に微量の不純物が添加されていてもよい。例えば、酸化亜鉛が主成分である場合には、 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムやアルミニウムやボロンといった第IIIB族元素、あるいは銅のような第IB族元素が含有されることにより抵抗率が低減するため、電極として使用するのに適している。第1の透明導電層は、スパッタリング法、常圧CVD法、減圧CVD法、MOCVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、電析法、スプレー法等の公知の方法により作製できる。また、第1の透明導電層は、その膜厚が、好ましくは、 $500 \sim 1300 \text{ nm}$ 程度である。

## 【0022】

## 1-3. 第1の透明導電層の開口部

第1の透明導電層は、少なくとも1つの開口部を有する。第1の透明導電層の実質的な透過率を効果的に向上させるため、第1の透明導電層は、複数の開口部を有していることが好ましい。少なくとも1つの開口部は、第1の透明導電層の少なくとも一部の領域に形成されていればよいが、第1の透明導電層全体に均等に分散されていることが好ましい。

開口部は、透明導電層を光学顕微鏡等で観察することにより確認することができる。ここで、例えば特開平11-186573の従来技術の項に記載のように、1枚の絶縁基板上に複数の光電変換セルが電氣的に直列接続された集積型構造とするために設けられる透明電極分割溝は、「開口部」には含まれないものとする。より詳細には、上記集積型薄膜光電変換装置において、上記光電変換セル同士の電氣的分離を目的としてレーザースクライブ法等により透明電極が分割されることにより、該透明電極上に絶縁基板が露出する開口部が形成されるが、これは透明電極の透過率向上を目的とするものではないので、本発明の請求範囲には該当しない。

## 【0023】

第1の透明導電層の開口部は、例えば、該第1の透明導電層上に開口部を有するレジストを形成したのち、ドライエッチング法、ウェットエッチング法等を行うことにより形成することができる。前記レジストとしては、例えばフォトリソグランドなどを用いることができる。また、レジストを形成することなく上記エッチング法を行った場合には、上記第1の透明導電層の表面上に、何らかの凹凸形状が同時に形成される場合が多い。前記ドライエッチング法は、プラズマ放電によりエッチングガスをイオン化またはラジカル化して照射し、物理的または化学的にエッチングする。物理的なエッチングにはエッチングガスとしてArなどの不活性ガスが用いられ、化学的なエッチングにはエッチングガスにフッ素系ガスとしてCF<sub>4</sub>、又はSF<sub>6</sub>など、塩素系ガスとしてCCl<sub>4</sub>、又はSiCl<sub>4</sub>などが用いられる。前記ウェットエッチング法としては、第1の透明導電層を酸またはアルカリ溶液中に浸す方法などを用いることができる。この際、使用できる酸溶液としては塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、蟻酸、又は過塩素酸等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。アルカリ溶液としては水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、又は水酸化アルミニウム等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。

## 【0024】

本発明によれば、光は開口部を高い透過率で通過することができるため、第1の透明導電層の膜厚が厚い場合であっても、第1の透明導電層の透過率を実質的に大きくすることができる。

## 【0025】

また、第1の透明導電層は、その表面上に凹凸を有してもよい。この凹凸は、第1の透明導電層と、その上に形成される光電変換層との界面において、光電変換装置内に入射してきた光を屈折・散乱させる。その結果、入射光の光路長が長くなることで光閉込効果を高め、実質的に前記光電変換層で利用できる光量を増やすことができる。

## 【0026】

第1の透明導電層は、開口部を有しているので、第1の透明導電層の膜厚が厚い場合であっても、第1の透明導電層の透過率を実質的に大きくすることができ、かつ、その厚い透明導電層の表面上に凹凸が形成されているので、第1の透明導電層のヘイズ率を大きくすることができる。従って、この場合、高ヘイズ率及び高透過率を両立させることができる。

## 【0027】

第1の透明導電層上に形成される凹凸は、前記開口部の形成と同様に、第1の透明導電層の表面に対するドライエッチング法、又はウェットエッチング法等を用いて形成することができる。

## 【0028】

このような方法で第1の透明導電層をエッチングすると、第1の透明導電層に凹凸が形



成される。エッチングを進めるにつれて、凹凸は次第に大きくなり、最終的に凹部が透光性基板に到達し、第1の透明導電層に開口部が形成される。エッチングの進行の程度は、エッチング時間などによって制御することができる。

#### 【0029】

また、はじめに凹凸形状を形成した後、上述した方法で開口部を形成してもよい。上記のようなエッチング等を行わずに第1の透明導電層に凹凸形状を形成する方法としては、サンドブラストのような機械加工による方法が挙げられる。さらに、CVD等による透明導電膜堆積時に、透明導電膜材料の結晶成長により形成される表面凹凸を利用する方法、結晶成長面が配向しているために規則的な表面凹凸が形成されることを利用する方法、およびゾルゲル法やスプレー法による透明導電膜形成時に結晶粒径に依存した凹凸が形成されることを利用した方法を用いることもできる。

#### 【0030】

1-3. 第1の透明導電層の開口率、開口部の平均半径

第1の透明導電層の開口率が0.8~37%であり、かつ、開口部の平均半径が3.13  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なぜなら、この場合、第1の透明導電層の表面上に凹凸を形成したときに、高透過率及び高ヘイズ率を両立させることができるからである。また、このような開口部を形成することにより、例えば、第1の透明導電層のヘイズ率が66%以上であり、かつ、基板及び第1の透明導電層を通過する光の透過率が76%以上であるような光電変換装置用基板を形成することができる。ここでの「ヘイズ率」及び「透過率」は、何れも、550 nmの光を用いて測定したときの値である。なお、一般にヘイズ率の大きさは測定波長に依存するが、波長550 nmでのヘイズ率が30%以上の場合には、800 nm以上といったの長波長での光に対するヘイズ率も高くなることが実験などのことから分かっている。従って、550 nmでのヘイズ率を、短波長から長波長に至る広い範囲の光に対する光閉じ込め効果に対する指標として用いることができる。そのため、後に述べる実施例では550 nmでのヘイズ率のみを求め、これを光閉じ込め効果に対する指標として用いている。

#### 【0031】

第1の透明導電層の開口率が0.8~37%であることが好ましいのは、0.8%以上の場合には、第1の透明導電層の透過率が大きくなり、37%以下の場合に、第1の透明導電層のヘイズ率に与える影響が小さい低下が抑制されるからである。

#### 【0032】

また、開口部の平均半径が3.13  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましいのは、3.13  $\mu\text{m}$ 以下の場合に、第1の透明導電層のヘイズ率に与える影響が小さい低下が抑制されるからである。一方、開口部の平均半径の下限については、開口率が0.8~37%であれば、特に限定されるものではないが、光電変換に寄与させるべき波長の十分の一以上の直径を有していることが該波長の光に対する透過率向上の観点から望ましい。例えば太陽電池で考えた場合、太陽光スペクトルの近似として一般的に用いられる6000 Kの黒体輻射スペクトルの下限である150 nmの波長の光に対して十分な透過率向上効果が得られるためには、該波長の十分の一である15 nm以上の直径（7 nm以上の平均半径）をもつ開口部が存在していることが好ましいためである。

#### 【0033】

ここで、「第1の透明導電層の開口率」は、(1) 所定の範囲（例えば、0.1 mm×0.1 mmの範囲）を約3000倍の光学顕微鏡で観察し、(2) その範囲に含まれる全ての開口部の面積を足し合わせ、(3) 足し合わせた開口部の面積を上記所定の範囲の面積で除することによって、求めることができる。また、「開口部の平均半径」は、(1) 所定の範囲（例えば、0.1 mm×0.1 mmの範囲）を約3000倍の光学顕微鏡で観察し、(2) その範囲に含まれる各開口部n（k個の開口部が存在するとする。）について、下記の数式1に基づいて半径 $r_n$ を求め、(3) 求めた半径 $r_n$ の平均値を計算することによって、求めることができる。また、単位面積あたりの開口部の数を「開口部密度」と定義する。

## 【0034】

(数1)

$$r_n = (S_n / \pi)^{1/2}$$

上記の数式において、 $n=1, 2, \dots, k$ であり、 $r_n$ は各開口部  $n$  の半径であり、 $S_n$ は各開口部  $n$  の面積である。

## 【0035】

また、「開口部」とは、第1の透明導電層が十分に薄くされた、又は完全に除去された領域であって、光学顕微鏡で観察したときの光透過率が実質的に一定である領域を意味する。

## 【0036】

1-4. 第2の透明導電層

また、本実施形態に係る光電変換装置用基板は、第1の透明導電層上に、第1の透明導電層の開口部を被覆する第2の透明導電層をさらに備えてもよい。

## 【0037】

この場合、透明導電層全体のシート抵抗を小さくすることができるので、光電変換装置のシリーズ抵抗を低減し、ひいては変換効率を向上させることができる。

## 【0038】

また、第2の透明導電層の膜厚は、第1の透明導電層よりも薄く形成することができ、透明導電層全体の実質的な透過率の低下を小さくすることができる。また、この場合、第1の透明導電層の開口部での透過率及び開口部以外の部分の凹凸形状を大きく変化させない。従って、この場合、低シート抵抗、高ヘイズ率、及び高透過率を同時に達成することができる。

## 【0039】

具体的には、第2の透明導電層の膜厚は、好ましくは、10～100 nmである。10 nm以上の場合に、低いシート抵抗を実現でき、100 nm以下の場合に、高い透過率を実現できるからである。

## 【0040】

なお、第2の透明導電層を備える場合、第1の透明導電層の開口部は第2の透明導電層によって被覆されるが、この場合であっても、第1の透明導電層の開口部は、光学顕微鏡により、光透過率の違いから識別可能である。また、この場合、上で定義した「開口部」は、透明導電層が薄く形成された領域であって、光学顕微鏡で観察したときの光透過率が実質的に一定である領域を意味すると定義することも可能である。

## 【0041】

また、第2の透明導電層は、その表面上に凹凸を有していることが好ましい。この場合、さらに、光電変換効率を向上させることができるからである。

第2の透明導電層は、第1の透明導電層と同様の材料群、および製法群で形成することができる。

## 【0042】

なお、第1及び第2の透明導電層は、その合成されたシート抵抗が5～25  $\Omega/\square$ であることが好ましい。「合成されたシート抵抗」とは、第1及び第2の透明導電層からなる透明導電層全体のシート抵抗を意味する。

ここで、合成されたシート抵抗が5  $\Omega/\square$ 以上であれば、第2の透明導電層の膜厚が十分に薄いので、高い透過率を達成でき、25  $\Omega/\square$ 以下であれば、シリーズ抵抗が小さくなり、形状因子を高くすることができる。これにより、本実施形態の基板を用いて製造された光電変換装置の光電変換効率が向上する。

## 【0043】

なお、第1の透明導電層上に、第1の透明導電層の開口部を被覆する金属膜を備えてもよい。

## 【0044】

2. 第2の実施形態

本発明の第2の実施形態に係る光電変換装置は、第1の実施形態の光電変換装置用基板上に、光電変換層と、裏面電極層とをこの順に重ねて備える。

【0045】

以下、スーパーストレートタイプ構造を有する光電変換装置について説明するが、サブストレートタイプ構造を有する場合でも同様に適用できる。

【0046】

第1の実施形態の基板上に、光電変換層を形成しているので、光電変換層に入射する光の量を増加させることができ、光電変換装置の短絡電流密度を向上させることができる。

【0047】

2-1. 光電変換層

光電変換層は、第1の実施形態の光電変換装置用基板上に形成される。光電変換層は、通常、p型半導体層およびn型半導体層を有するpn接合、もしくはp型半導体層、真性(i型)半導体層、およびn型半導体層を有するpin接合により形成されるが、p型半導体層とn型半導体層のどちらか一方のみを有するショットキー接合やその他公知の半導体接合により形成されていてもよい。また、前記真性半導体層は、光電変換機能を損なわない限り、弱いp型またはn型の導電型を示すものであってもよい。

【0048】

上述の各半導体層を構成する材料としては、シリコン等の元素半導体、シリコンに炭素やゲルマニウムまたはその他の不純物が添加されたシリコン合金、ガリウム砒素やリン化インジウムなどのIII-V族化合物半導体、テルル化カドミウムや硫化カドミウムなどのI-VI族化合物半導体、銅-インジウム-ガリウム-セレンなどの多元系化合物半導体、酸化チタン等の多孔質膜に色素等を吸着させたものなどが挙げられる。これらの製法としては、MBE法、CVD法、蒸着法、近接昇華法、スパッタ法、ゾルゲル法、スプレー法、スクリーン印刷法等の公知の作製方法を半導体材料に応じて適宜用いることができる。上記CVD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、熱CVD、ホットワイヤーCVD、MOCVD法等が挙げられる。

【0049】

光電変換層が水素化微結晶シリコンを用いて形成されたpin接合からなる場合を例にあげて、光電変換層の形成方法について説明する。なお、水素化微結晶シリコンとは、結晶シリコン薄膜をプラズマCVD法などの非平衡プロセスを用いて低温で作製した場合、結晶粒径が小さく(数十から千Å程度)、アモルファスシリコンとの混合相になる場合が多いが、このような状態の薄膜を総称したものである。

【0050】

光電変換層は、p型半導体層及びi型半導体層及びn型半導体層から成り、光入射側からpinの順に堆積し、形成する。ここで、nipの順に堆積して形成することも可能である。p型半導体層は、水素化微結晶シリコン半導体に、ボロン、アルミニウム等のp導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。i型半導体層は、特に不純物を添加していない水素化微結晶シリコン半導体である。ただし、実質的に真性半導体であれば、少量の不純物元素が含まれていてもよい。n型半導体層は、上記半導体層に、リン、窒素、酸素等のn導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。ここで、上述の各半導体層は、炭素やゲルマニウムなどの元素を添加して禁制帯幅を変化させたシリコン合金を適宜用いてもよい。

【0051】

また、i型半導体層(光活性層)の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換機能を損なわないことおよび製造コストを低減することの各観点から、 $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 程度が望ましい。p型半導体層及びn型半導体層は光活性層ではないため、その膜厚は、光電変換機能を損なわない範囲で薄いほうがよい。したがって、特に限定されるものではないが、 $100\text{nm}$ 以下が望ましい。

【0052】

裏面電極層は、導電層が少なくとも1層以上あればよく、光反射率が大きく導電率が高

い程好ましい。これらを満たす材料として、光反射率の高い銀、アルミニウム、チタン、パラジウム等の金属材料やその合金が用いられ、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スプレー法、スクリーン印刷法等により光電変換層の上に形成される。

#### 【0053】

また、裏面電極層は、光電変換層上に順次積層された裏面透明導電層と、導電層からなることが好ましい。裏面透明導電層を備えることにより、入射光に対する光閉じ込め向上効果や光反射率向上効果が得られ、さらに、導電層中に含まれる元素の光電変換層への拡散を抑制することができる。

#### 【0054】

このように、裏面電極層は、光電変換層で吸収しきれなかった光を反射して、再度光電変換層に戻すことで光電変換効率を向上させることが期待できる。ただし、本発明をサブストレートタイプ構造に適用する場合には、前記裏面電極層として、櫛形など表面を一様に覆わないグリッド形状であることが望ましい。

#### 【0055】

以上の構成により、第1の実施形態の光電変換装置用基板を用いた、光電変換効率の高い光電変換装置を得ることができる。

#### 【0056】

### 3. 第3の実施形態

本発明の第3の実施形態に係る積層型光電変換装置は、第1の実施形態の光電変換装置用基板上に、複数の光電変換層と、裏面電極層とがこの順で積層される。以下、サブストレートタイプ構造を有する積層型光電変換装置について説明するが、サブストレートタイプ構造を有する場合でも同様に適用できる。

#### 【0057】

本実施形態に係る積層型光電変換装置は、複数の光電変換層を有するので、各光電変換層に幅広い光スペクトル領域を分割して受光させることができ、光の有効活用ができる。また、開放端電圧が各光電変換層での起電力の和となるので、開放端電圧が高くなる。

#### 【0058】

また、本実施形態に係る積層型光電変換装置は、隣接する2つの光電変換層（入射側から第1の光電変換層、第2の光電変換層と呼ぶ。）の少なくとも1組に挟持された第1の中間層を備えてもよい。

#### 【0059】

第1の中間層は、第1の中間層に達した光の一部を反射し、残りの光を透過させるため、第1の中間層よりも光入射側の光電変換層（第1の光電変換層）への入射光量を増加させ、第1の光電変換層での光電流を増加させることができる。

#### 【0060】

また、第1及び第2の光電変換層の異なる導電型の半導体層（例えば、第1の光電変換層のn型半導体層と、第2の光電変換層のp型半導体層）が直接接触すると、オーミックなコンタクト特性が得られ難くなる現象が生じる場合があるが、中間層を介して第1及び第2の光電変換層を接触させることにより、係る現象の発生を防ぐことができる。また、第1の中間層は、第1の光電変換層を保護し、第2の光電変換層を形成する際に、第1の光電変換層がダメージを受けるのを抑制することができる。これらの効果により、積層型光電変換装置の光電変換効率が向上する。

#### 【0061】

第1の中間層に望まれる特性としては、少なくとも第1の中間層より裏面電極層側の光電変換層（第2の光電変換層）が光吸収可能な波長領域において光吸収係数が小さいこと、および大きな直列抵抗を生じない程度の電気伝導率を有していることの2つであり、この条件を満たす材料を用いることが望ましい。

#### 【0062】

第1の中間層は、例えば、第1又は第2の透明導電層と同様の材料及び製法を用いて形

成することができる。また、第1の中間層上には、複数の凹凸が形成されていることが好ましい。

#### 【0063】

なお、第1の中間層の平均膜厚は、5～500nmであることが好ましく、より好ましくは10～200nmである。なぜなら、第1の中間層の平均膜厚が5nm以上の場合に、上記中間層の効果が表れ、500nm以下の場合に、高い透過率が達成できるからである。これにより、光電変換効率が向上する。

#### 【0064】

第1の中間層は、第1の中間層を挟持する1組の光電変換層が互いに接触するような、少なくとも1つの開口部を有することが好ましい。第1の中間層の開口部は、透明導電層を光学顕微鏡等で観察することにより確認することができる。また、ここでの、「開口部」とは、第1の中間層が十分に薄くされた、又は完全に除去された領域であって、光学顕微鏡で観察したときの光透過率が実質的に一定である領域を意味する。

#### 【0065】

第1の中間層の開口部は、第1の透明導電層の開口部と同様の方法を用いて形成することができる。第1の中間層の開口部を通過する光は、第1の中間層による光損失の影響を受けないので、第2の光電変換層に導かれる光量が増加する。すなわち、第1の中間層の実質的な透過率が向上するので、第2の光電変換層で利用できる光量がさらに増加する。

したがって、光電変換装置の光電流が増加して光電変換効率を向上させることができる。

また、本実施形態の積層型光電変換装置は、第1の中間層とその上の光電変換層（第2の光電変換層）との間に、第1の中間層の開口部を被覆する第2の中間層をさらに備えることが好ましい。

#### 【0066】

第2の中間層は、例えば、第1又は第2の透明導電層と同様の材料及び製法を用いて形成することができる。第2の中間層を設けることにより、中間層全体のシート抵抗を低減させることができる。また、第1及び第2の光電変換層の異なる導電型の半導体層（例えば、第1の光電変換層のn型半導体層と、第2の光電変換層のp型半導体層）が直接接触して、オーミックなコンタクト特性が得られ難くなる現象を防ぐことができる。また、第2の中間層は、第1の光電変換層を保護し、第2の光電変換層を形成する際に、第1の光電変換層がダメージを受けるのを抑制することができる。これらの効果により、積層型光電変換装置の光電変換効率が向上する。

#### 【0067】

第2の中間層の膜厚は、第1の中間層の開口部での透過率及び開口部以外の部分の凹凸形状を大きく変化させないように、第1の中間層の膜厚より薄くすることが望ましい。また、第2の中間層の表面にも凹凸が存在するのがより好ましい。

第1及び第2の中間層の表面に形成されている凹凸は、第1及び第2の光電変換層の界面において、第1の光電変換層を透過してきた光を屈折・散乱させる。その結果、光路長が長くなることで光閉込効果を高め、実質的に第1及び第2の光電変換層で利用できる光量を増やすことができる。

第2の光電変換層は、第1又は第2の中間層の上に形成される。第2の光電変換層は、第2の実施形態での光電変換層と同様の方法で形成することができる。

裏面電極層は、第2の光電変換層上に形成される。裏面電極層は、第2の実施形態で示したのと同様の方法で形成することができる。

ただし、本発明をサブストレータタイプ構造に適用する場合には、上記第1及び第2の光電変換層の表記が互いに入れ替わる点に注意が必要である。

以上の構成により、光電変換効率の高い積層型光電変換装置を得ることができる。

#### 【0068】

以下、本発明の実施例を説明する。

尚、本実施例では光電変換装置の例として、スーパーストレータ型の水素化微結晶シリ

コン光電変換装置および水素化アモルファスシリコン／水素化微結晶シリコン積層型光電変換装置を挙げて説明する。

#### 【実施例 1】

##### 【0069】

図 1 に示す構造の光電変換装置 31 を以下のように作製した。

まず、透光性基板 3 として表面が平滑なガラス基板を用い、第 1 の透明導電層 5 として酸化亜鉛を厚さ 600 nm となるようにマグネトロンスパッタリング法により基板温度 200℃ で形成した。続いて、第 1 の透明導電層 5 表面のエッチングを行った。液温 25℃ の 0.5% 塩酸水溶液に 110 秒浸した後、第 1 の透明導電層 5 表面を純水で十分に洗浄し、乾燥させた。エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は  $25 \Omega/\square$ 、平均膜厚は約 380 nm であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 78.0%、ヘイズ率は 67% であった。また、第 1 の透明導電層 5 の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第 1 の透明導電層 5 では透光性基板 3 が露出した開口部 7 が点在していることが分かった。また、開口部 7 の平均半径は  $0.51 \mu\text{m}$ 、開口部密度は  $9735 \text{ mm}^{-2}$ 、第 1 の透明導電層 5 の開口率は 0.8% であった。以上の工程により、光電変換装置用基板が得られた。

##### 【0070】

次に、得られた光電変換装置用基板の上に、プラズマ CVD 法により、原料ガスに  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  を用い、p 導電型不純物原子であるボロンが 0.02 原子% ドープされるように p 型微結晶シリコン層を厚さ 20 nm で堆積して、p 型半導体層 13a を形成した。次に、原料ガスに  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$  を用いて i 型微結晶シリコン層を厚さ  $2.5 \mu\text{m}$  で堆積して、i 型半導体層 13b を形成した。次に、原料ガスに  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{PH}_3$  を用い、n 導電型不純物原子であるリンが 0.2 原子% ドープされるように n 型アモルファスシリコン層を厚さ 25 nm で堆積して、n 型半導体層 13c を形成した。これにより、光電変換層 13 が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において 200℃ とした。

##### 【0071】

次に、光電変換層 13 上に、マグネトロンスパッタリング法により酸化亜鉛を厚さ 50 nm で堆積して裏面透明導電層 15a を形成し、さらに、銀を厚さ 500 nm で堆積して導電層 15b を形成し、2 層を合わせて裏面電極層 15 とした。以上の工程により、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置 31 を作製した。

##### 【0072】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流－電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $23.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.52 V、形状因子は 72%、光電変換効率は 8.7% であった。

#### 【実施例 2】

##### 【0073】

図 1 に示す構造の光電変換装置において、第 1 の透明導電層 5 のエッチング前の厚さが 650 nm であり、エッチング時間が 120 秒である以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

##### 【0074】

エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は  $24 \Omega/\square$ 、平均膜厚は 380 nm であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 84.0%、ヘイズ率は 65% であった。

また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は  $0.91 \mu\text{m}$ 、開口部密度は  $14735 \text{ mm}^{-2}$ 、開口率は 3.8% であった。

##### 【0075】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

##### 【0076】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流－電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $24.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開

放端電圧は 0.52 V、形状因子は 71%、光電変換効率は 8.9%であった。

#### 【実施例 3】

##### 【0077】

図 1 に示す構造の光電変換装置において、第 1 の透明導電層 5 のエッチング前の厚さが 700 nm であり、エッチング時間が 130 秒である以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

##### 【0078】

エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は  $22 \Omega/\square$ 、膜厚は 390 nm であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 83.8%、ヘイズ率は 71%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は  $1.27 \mu\text{m}$ 、開口部密度は  $15009 \text{ mm}^{-2}$ 、開口率は 7.6%であった。

##### 【0079】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

##### 【0080】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $25.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.52 V、形状因子は 71%、光電変換効率は 9.4%であった。

#### 【実施例 4】

##### 【0081】

図 1 に示す構造の光電変換装置において、第 1 の透明導電層 5 のエッチング前の厚さが 750 nm であり、エッチング時間が 140 秒である以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

##### 【0082】

エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は  $23 \Omega/\square$ 、膜厚は 390 nm であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 84.3%、ヘイズ率は 76%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は  $1.45 \mu\text{m}$ 、開口部密度は  $15388 \text{ mm}^{-2}$ 、開口率は 10.1%であった。

##### 【0083】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

##### 【0084】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $26.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.52 V、形状因子は 71%、光電変換効率は 9.7%であった。

#### 【実施例 5】

##### 【0085】

図 1 に示す構造の光電変換装置において、第 1 の透明導電層 5 のエッチング前の厚さが 800 nm であり、エッチング時間が 150 秒である以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

##### 【0086】

エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は  $21 \Omega/\square$ 、膜厚は 400 nm であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 83.0%、ヘイズ率は 78%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は  $1.45 \mu\text{m}$ 、開口部密度は  $19435 \text{ mm}^{-2}$ 、開口率は 12.8%であった。

##### 【0087】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

##### 【0088】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面



積  $1\text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $26.6\text{ mA/cm}^2$ 、開放端電圧は  $0.52\text{ V}$ 、形状因子は  $71\%$ 、光電変換効率は  $9.8\%$  であった。

【実施例 6】

【0089】

図 1 に示す構造の光電変換装置において、第 1 の透明導電層 5 のエッチング前の厚さが  $850\text{ nm}$  であり、エッチング時間が  $160$  秒である以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

【0090】

エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は  $20\ \Omega/\square$ 、平均膜厚は  $400\text{ nm}$  であり、波長  $550\text{ nm}$  の光に対する透過率は  $82.2\%$ 、ヘイズ率は  $78\%$  であった。

また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は  $2.18\ \mu\text{m}$ 、開口部密度は  $16795\text{ mm}^{-2}$ 、開口率は  $25.0\%$  であった。

【0091】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

【0092】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100\text{ mW/cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1\text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $26.3\text{ mA/cm}^2$ 、開放端電圧は  $0.52\text{ V}$ 、形状因子は  $71\%$ 、光電変換効率は  $9.7\%$  であった。

【実施例 7】

【0093】

図 1 に示す構造の光電変換装置において、第 1 の透明導電層 5 のエッチング前の厚さが  $900\text{ nm}$  であり、エッチング時間が  $170$  秒である以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

【0094】

エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は  $21\ \Omega/\square$ 、平均膜厚は  $410\text{ nm}$  であり、波長  $550\text{ nm}$  の光に対する透過率は  $80.9\%$ 、ヘイズ率は  $72\%$  であった。

また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は  $2.73\ \mu\text{m}$ 、開口部密度は  $12065\text{ mm}^{-2}$ 、開口率は  $28.2\%$  であった。

【0095】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

【0096】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100\text{ mW/cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1\text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $25.0\text{ mA/cm}^2$ 、開放端電圧は  $0.52\text{ V}$ 、形状因子は  $71\%$ 、光電変換効率は  $9.2\%$  であった。

【実施例 8】

【0097】

図 1 に示す構造の光電変換装置において、第 1 の透明導電層 5 のエッチング前の厚さが  $950\text{ nm}$  であり、エッチング時間が  $180$  秒である以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

【0098】

エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は  $22\ \Omega/\square$ 、平均膜厚は  $420\text{ nm}$  であり、波長  $550\text{ nm}$  の光に対する透過率は  $81.0\%$ 、ヘイズ率は  $68\%$  であった。

また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は  $2.92\ \mu\text{m}$ 、開口部密度は  $11981\text{ mm}^{-2}$ 、開口率は  $32.1\%$  であった。

【0099】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

【0100】



得られた光電変換装置のAM1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下におけるセル面積 1 cm<sup>2</sup> の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は 24.6 mA/cm<sup>2</sup>、開放端電圧は 0.52 V、形状因子は 70%、光電変換効率は 9.0%であった。

#### 【実施例 9】

##### 【0101】

図 1 に示す構造の光電変換装置において、第 1 の透明導電層 5 のエッチング前の厚さが 1000 nm であり、エッチング時間が 190 秒である以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

##### 【0102】

エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は 22 Ω/□、平均膜厚は 420 nm であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 81.3%、ヘイズ率は 66%であった。

また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は 3.13 μm、開口部密度は 12012 mm<sup>-2</sup>、開口率は 36.9%であった。

##### 【0103】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

##### 【0104】

得られた光電変換装置のAM1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下におけるセル面積 1 cm<sup>2</sup> の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は 23.5 mA/cm<sup>2</sup>、開放端電圧は 0.52 V、形状因子は 70%、光電変換効率は 8.5%であった。

##### 【0105】

(比較例 1)

図 1 に示す構造の光電変換装置において、第 1 の透明導電層 5 のエッチング前の厚さが 1100 nm であり、エッチング時間が 210 秒である以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

##### 【0106】

エッチング後の第 1 の透明導電層 5 のシート抵抗は 23 Ω/□、平均膜厚は 430 nm であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 85.9%、ヘイズ率は 52%であった。

また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は 3.50 μm、開口部密度は 9732 mm<sup>-2</sup>、開口率は 37.4%であった。

##### 【0107】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

##### 【0108】

得られた光電変換装置のAM1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下におけるセル面積 1 cm<sup>2</sup> の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は 22.0 mA/cm<sup>2</sup>、開放端電圧は 0.51 V、形状因子は 70%、光電変換効率は 7.9%であった。

##### 【0109】

(従来例 1)

図 1 において、光電変換装置用基板の第 1 の透明導電層 5 は 1 層構造で開口部 7 は無く、表面凹凸だけが存在すること以外は図 1 と同じ構造の光電変換装置を以下のように作製した。

##### 【0110】

透光性基板 3 として表面が平滑なガラス基板を用い、透光性基板 3 上に第 1 の透明導電層 5 として酸化亜鉛を 600 nm 厚さになるように形成し、液温 25℃の 0.5%塩酸水溶液に 90 秒浸した後、基板表面を純水で十分に洗浄すること以外は実施例 1 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。この第 1 の透明導電層 5 の平均膜厚は 380 nm、シート抵抗は 15 Ω/□、波長 550 nm の光に対する透過率は 76.0%、ヘイズ率が 66%であり、開口部 7 は存在しない。

##### 【0111】

光電変換装置用基板上に、実施例 1 と同様の方法で光電変換層 13、裏面電極層 15 を形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

#### 【0112】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $22.5 \text{ mA/cm}^2$ 、開放端電圧は  $0.52 \text{ V}$ 、形状因子は  $72\%$ 、光電変換効率は  $8.4\%$  であった。

#### 【0113】

(従来例 1、比較例 1、実施例 1 乃至から 9 の考察)

表 1 は上述の実施例 1 乃至から 9、比較例 1 及び従来例 1 による光電変換装置用基板の諸特性および光電変換装置の光電変換特性をまとめた結果である。

#### 【0114】

【表 1】

	ヘイズ率 (%)	透過率 (%)	平均半径 ( $\mu\text{m}$ )	開口部密度 (個/ $\text{mm}^2$ )	開口率 (%)	短絡電流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ )	開放端 電圧(V)	形状因子 (%)	光電変換 効率(%)
従来例 1	66	76.0	0.00	0	0.0	22.5	0.52	72	8.4
実施例 1	67	78.0	0.51	9735	0.8	23.3	0.52	72	8.7
実施例 2	65	84.0	0.91	14735	3.8	24.2	0.52	71	8.9
実施例 3	71	83.8	1.27	15009	7.6	25.5	0.52	71	9.4
実施例 4	76	84.3	1.45	15388	10.1	26.3	0.52	71	9.7
実施例 5	78	83.0	1.45	19435	12.8	26.6	0.52	71	9.8
実施例 6	78	82.2	2.18	16795	25.0	26.3	0.52	71	9.7
実施例 7	72	80.9	2.73	12065	28.2	25.0	0.52	71	9.2
実施例 8	68	81.0	2.92	11981	32.1	24.6	0.52	70	9.0
実施例 9	66	81.3	3.13	12012	36.9	23.5	0.52	70	8.5
比較例 1	52	85.9	3.50	9732	37.4	22.0	0.51	70	7.9

#### 【0115】

まず、光電変換装置用基板の特性について考える。光電変換装置用基板は、シート抵抗

が  $25\ \Omega/\square$  以下で、ほぼ一定になるように、エッチング前の膜厚が薄い場合はエッチング時間を短く、エッチング前の膜厚が厚い場合はエッチング時間を長くして調節し、作製した。そのため、開口率が大きい場合ほど、エッチング後の平均膜厚が次第に増加していく傾向にある。

#### 【0116】

表1より、従来例1、実施例1から9、比較例1の順番で、平均半径の値が大きくなると共に開口率も増加していることが明らかになった。一方、開口部密度は実施例5のときを極大値とする上に凸な曲線を描いて変化した。開口部密度の変化の傾向は、平均半径が小さい場合においては、平均半径、開口部密度は共に大きくなることができ、平均半径が一定以上の大きさになると開口部同士が接触し次第に一体化してゆくため開口部密度の値が小さくなっていくことに起因していると考えられる。

#### 【0117】

次に、光電変換特性に大きな影響を与えるヘイズ率 ( $550\ \text{nm}$ ) および透過率が、開口率によりどのように変化するかについて考える。従来例1、実施例1から9、比較例1の順番で開口率が増加するにつれて、ヘイズ率 ( $550\ \text{nm}$ ) および透過率は実施例3乃至から6のときを極大値とする上に凸な曲線を描く傾向を示すことが明らかになった。

また、ヘイズ率 ( $550\ \text{nm}$ ) および透過率のいずれにおいても従来例1と比較すると実施例1乃至から9の方が高い値を示すことがわかった。

#### 【0118】

続いて、光電変換装置用基板の特性が光電変換装置の特性に与える効果について考える。図2に開口率と短絡電流密度との相関関係を示す。図2において、符号52 ( $\square$ ) は従来例1について、符号53 ( $\bullet$ ) は実施例1～から実施例9について、符号54 ( $\times$ ) は比較例1についてのデータを示す。

#### 【0119】

図2によると、開口率が小さい場合、短絡電流密度は開口率の増加と共に増加する。開口率が  $10\sim25\%$  程度になると、短絡電流密度の増加は止まり、極大を形成する。さらに、開口率が  $25\%$  より大きくなると、短絡電流密度は、減少し始める。また、 $0.8\sim37\%$  の範囲で開口部が存在しない従来例1 (開口率  $0\%$ ) よりも高い値が得られることがわかる。また、実施例9と比較例1とを比較すると、開口率が何れも  $37\%$  前後で大きく変わっているわけではないにもかかわらず、短絡電流密度は比較例1の方が大きく下回っている。これは、表1より、平均半径が  $3.5\ \mu\text{m}$  まで大きくなりすぎるとヘイズ率が急激に低下してしまうために生じた結果ではないかと考えられる。また、表1より、開放端電圧および形状因子は、開口率  $0.8\sim37\%$  の範囲で大きくは低下していない。

以上より、光電変換効率は短絡電流密度とほぼ同様の傾向を示すことが明らかになった。

#### 【0120】

したがって、光電変換装置の光電変換効率を向上させるためには、開口率を  $0.8\sim37\%$  の範囲とし、さらに、平均半径を  $3.13\ \mu\text{m}$  以下にすることが好ましいことが分かる。

#### 【0121】

これらの効果より、開放端電圧および形状因子をほとんど低下させることなく短絡電流密度を大きく向上させることができ、もって光電変換効率を向上させることができたと考えられる。

#### 【実施例10】

##### 【0122】

図3に示す構造の光電変換装置41を以下のように作製した。

##### 【0123】

実施例5と同様にして第1の透明導電層5まで形成した後、第1の透明導電層5上にマグネトロンスパッタリング法により基板温度  $200^\circ\text{C}$  で、第2の透明導電層11として酸化亜鉛を厚さ  $5\ \text{nm}$  となるように光電変換装置用基板を形成した。第2の透明導電層11

形成後のシート抵抗は  $21 \Omega/\square$  であり、波長  $550 \text{ nm}$  の光に対する透過率は  $83.0\%$ 、ヘイズ率は  $78\%$  であった。実施例 5 と比較すると、透過率、ヘイズ率、シート抵抗いずれの値も変化していないことが明らかになった。第 2 の透明導電層 11 の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第 2 の透明導電層 11 により開口部 7 を被覆していることが分かった。

#### 【0124】

前記光電変換装置用基板上に、光電変換層 13 および裏面電極層 15 の順に実施例 1 と同様に形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

#### 【0125】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $26.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は  $0.52 \text{ V}$ 、形状因子は  $71\%$ 、光電変換効率は  $9.8\%$  であった。

#### 【実施例 11】

#### 【0126】

図 3 に示す構造の光電変換装置において、第 2 の透明導電層 11 の膜厚が  $10 \text{ nm}$  である以外は実施例 10 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

#### 【0127】

第 2 の透明導電層 11 形成後のシート抵抗は  $18 \Omega/\square$  であり、波長  $550 \text{ nm}$  の光に対する透過率は  $82.5\%$ 、ヘイズ率は  $78\%$  であった。実施例 5 と比較すると、透過率及びヘイズ率をほとんど変化させずにシート抵抗を低下できていることが明らかになった。第 2 の透明導電層 11 の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第 2 の透明導電層 11 により開口部 7 を被覆していることが分かった。

#### 【0128】

前記第 2 の透明導電層 11 上に、光電変換層 13 および裏面電極層 15 の順に実施例 1 と同様に形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

#### 【0129】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $26.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は  $0.52 \text{ V}$ 、形状因子は  $72\%$ 、光電変換効率は  $9.9\%$  であった。

#### 【実施例 12】

#### 【0130】

図 3 に示す構造の光電変換装置において、第 2 の透明導電層 11 の膜厚が  $20 \text{ nm}$  である以外は実施例 10 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

#### 【0131】

第 2 の透明導電層 11 形成後のシート抵抗は  $17 \Omega/\square$  であり、波長  $550 \text{ nm}$  の光に対する透過率は  $82.0\%$ 、ヘイズ率は  $78\%$  であった。

#### 【0132】

前記光電変換装置用基板上に、光電変換層 13 および裏面電極層 15 の順に実施例 1 と同様に形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

#### 【0133】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $26.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は  $0.53 \text{ V}$ 、形状因子は  $73\%$ 、光電変換効率は  $10.1\%$  であった。

#### 【実施例 13】

#### 【0134】

図 3 に示す構造の光電変換装置において、第 2 の透明導電層 11 の膜厚が  $50 \text{ nm}$  である以外は実施例 10 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

#### 【0135】

第 2 の透明導電層 11 形成後のシート抵抗は  $15 \Omega/\square$  であり、波長  $550 \text{ nm}$  の光に

対する透過率は 81.5%、ヘイズ率は 78%であった。

【0136】

前記光電変換装置用基板上に、光電変換層 13 および裏面電極層 15 の順に実施例 1 と同様に形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

【0137】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1\text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $26.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.53 V、形状因子は 73%、光電変換効率は 10.2%であった。

【実施例 14】

【0138】

図 3 に示す構造の光電変換装置において、第 2 の透明導電層 11 の膜厚が 80 nm である以外は実施例 10 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

【0139】

第 2 の透明導電層 11 形成後のシート抵抗は  $13\ \Omega/\square$  であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 80.5%、ヘイズ率は 77%であった。

【0140】

前記光電変換装置用基板上に、光電変換層 13 および裏面電極層 15 の順に実施例 1 と同様に形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

【0141】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1\text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $26.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.53 V、形状因子は 73%、光電変換効率は 10.1%であった。

【実施例 15】

【0142】

図 3 に示す構造の光電変換装置において、第 2 の透明導電層 11 の膜厚が 100 nm である以外は実施例 10 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

【0143】

第 2 の透明導電層 11 形成後のシート抵抗は  $10\ \Omega/\square$  であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 79.0%、ヘイズ率は 77%であった。

【0144】

前記光電変換装置用基板上に、光電変換層 13 および裏面電極層 15 の順に実施例 1 と同様に形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

【0145】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1\text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $25.4\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.53 V、形状因子は 74%、光電変換効率は 9.9%であった。

【実施例 16】

【0146】

図 3 に示す構造の光電変換装置において、第 2 の透明導電層 11 の膜厚が 120 nm である以外は実施例 10 と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

【0147】

第 2 の透明導電層 11 形成後のシート抵抗は  $5\ \Omega/\square$  であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 77.5%、ヘイズ率は 76%であった。

【0148】

前記光電変換装置用基板上に、光電変換層 13 および裏面電極層 15 の順に実施例 1 と同様に形成し、透光性基板 3 側から光を入射する光電変換装置を作製した。

【0149】

得られた光電変換装置の AM1.5 ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1\text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $24.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.53 V、形状因子は 74%、光電変換効率は 9.6%であった。

## 【0150】

(実施例 5、実施例 10 乃至から 16 の考察)

表 2 は上述の実施例 5、実施例 10 乃至から 16 による光電変換装置用基板の諸特性および光電変換装置の光電変換特性をまとめた結果である。

## 【0151】

【表 2】

	第2の透明 導電層の 膜厚(nm)	ヘイズ率 (%)	透過率 (%)	シート抵抗 ( $\Omega/\square$ )	短絡電流 密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放端 電圧(V)	形状因子 (%)	光電変換 効率(%)
実施例 5	0	78	83.0	21	26.6	0.52	71	9.8
実施例 10	5	78	83.0	21	26.6	0.52	71	9.8
実施例 11	10	78	82.5	18	26.6	0.52	72	9.9
実施例 12	20	78	82.0	17	26.5	0.53	73	10.1
実施例 13	50	78	81.5	15	26.5	0.53	73	10.2
実施例 14	80	77	80.5	13	26.0	0.53	73	10.1
実施例 15	100	77	79.0	10	25.4	0.53	74	9.9
実施例 16	120	76	77.5	5	24.5	0.53	74	9.6

## 【0152】

まず、光電変換装置用基板の特性について考える。実施例 5、実施例 10 から 16 の順番で、膜厚が増加するに伴い、シート抵抗が減少していくこと、透過率がわずかに低下していくこと、ヘイズ率はほとんど変化しないことが表 2 よりわかる。このときの光電変換効率と第 2 の透明導電層の膜厚との相関関係を図 4 に示す。図 4 において、符号 56 (□) は実施例 5 について、符号 57 (●) は実施例 10～実施例 16 についてのデータを示す。

## 【0153】

実施例 10～から 16 の何れにおいても表 1 記載の従来実施例 5 を上回る光電変換効率が得られていることがわかる。より詳細に見ると、第 2 の透明導電層の膜厚が 5 nm 以下の場合には、第 2 の透明導電層を設けていない実施例 5 と比較して光電変換特性は変化せず、120 nm 以上になると光電変換効率が実施例 5 を下回るため、光電変換効率が大きく向上した 10 nm～100 nm の範囲がより好ましいことが明らかになった。これは、第 2 の透明導電層の膜厚が 5 nm 以下の場合には、膜厚が薄いため十分な効果が得られて

いないためであると考えられる。一方、第2の透明導電層の膜厚が120nm以上の場合には、透過率の低下による短絡電流密度の低下がシート抵抗の低減による形状因子および開放端電圧の向上効果を上回ってしまうと考えられる。すなわち、第2の透明導電層の膜厚が10nm~100nmの範囲で、第2の透明導電層の膜厚を増加させると、ヘイズ率および透過率にほとんど影響を与えることなく、シート抵抗の減少による形状因子および開放端電圧の向上効果を実現できると考えられる。

#### 【0154】

したがって、変換装置の光電変換効率を大きく向上させるためには、第2の透明導電層の膜厚が10nm~100nmの範囲であることが望ましい。

#### 【0155】

これらの効果より、短絡電流密度をほとんど低下させることなく開放端電圧および形状因子を向上させることができ、もって光電変換効率を向上させることができたと考えられる。

#### 【実施例17】

#### 【0156】

図5は、本発明の実施例17に係る積層型光電変換装置51を示す断面図である。図5に示す構造の光電変換装置51を以下のように作製した。

#### 【0157】

実施例5と同様にして光電変換装置用基板まで形成した後、プラズマCVD法により、原料ガスにSiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を用い、p導電型不純物原子であるボロンが0.2原子%ドーピングされるようにp型微結晶シリコン層を厚さ15nmで堆積して、p型半導体層23aを形成した。次に、原料ガスにSiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>を用いてi型微結晶シリコン層を厚さ300nmで堆積して、i型半導体層23bを形成した。次に、原料ガスにSiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、PH<sub>3</sub>を用い、n導電型不純物原子であるリンが0.2原子%ドーピングされるようにn型アモルファスシリコン層を厚さ25nmで堆積して、n型半導体層23cを形成した。これにより、第1の光電変換層23が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。

次に、実施例1で光電変換層13を形成したのと同じ条件で、第2の光電変換層25を形成した。さらに、実施例1と同じ条件で、裏面電極層15を形成した。

以上より、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置51を作製した。

#### 【0158】

得られた積層型光電変換装置のAM1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)照射条件下におけるセル面積1cm<sup>2</sup>の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.1mA/cm<sup>2</sup>、開放端電圧は1.35V、形状因子は72%、光電変換効率は12.7%であった。

#### 【実施例18】

#### 【0159】

図6は、本発明の実施例18に係る積層型光電変換装置61を示す断面図である。実施例17との違いは、第1及び第2の光電変換層23、25の間に第1の中間層27が形成されている点である。

#### 【0160】

以下、図6を用いて、積層型光電変換装置61の製造方法について説明する。

まず、実施例17と同じ方法で、第1の光電変換層23まで形成した。

次に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、酸化亜鉛を厚さ100nmで堆積して第1の中間層27を形成した。

次に、実施例17と同じ方法で、第2の光電変換層25及び裏面電極層15を形成した。以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置61を作製した。

#### 【0161】

得られた積層型光電変換装置のAM1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)照射条件下における

セル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流－電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $13.3 \text{ mA/cm}^2$ 、開放端電圧は  $1.38 \text{ V}$ 、形状因子は  $73\%$ 、光電変換効率は  $13.4\%$  であった。

#### 【実施例 19】

##### 【0162】

図 7 は、本発明の実施例 19 に係る積層型光電変換装置 71 を示す断面図である。実施例 18 との違いは、第 1 の中間層 27 は、第 1 及び第 2 の光電変換層 23、25 が互いに接触するような少なくとも 1 つの開口部 29 を有する点である。

##### 【0163】

以下、図 7 を用いて、積層型光電変換装置 71 の製造方法について説明する。

まず、実施例 17 と同じ方法で、第 1 の光電変換層 23 まで形成した。

次に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度  $200^\circ\text{C}$  で、酸化亜鉛を厚さ  $200 \text{ nm}$  で堆積して第 1 の中間層 27 を形成した。

次に、第 1 の中間層 27 の表面のエッチングを、実施例 5 の第 1 の透明導電層 5 のエッチングと同様の方法で行うことにより、開口部 29 を形成した。ただし、エッチング時間は、20 秒である。こうして得られた第 1 の中間層 27 の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第 1 の中間層 27 には第 1 の光電変換層 23 が露出した開口部 29 が点在していることが分かった。また、第 1 の中間層 27 表面には、凹凸 28 が形成されている。

次に、実施例 17 と同じ方法で、第 2 の光電変換層 25 及び裏面電極層 15 を形成した。

以上の工程により、透光性基板 3 側から光を入射する積層型光電変換装置 71 を作製した。

##### 【0164】

得られた積層型光電変換装置の  $\text{AM1.5}$  ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流－電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $13.7 \text{ mA/cm}^2$ 、開放端電圧は  $1.37 \text{ V}$ 、形状因子は  $73\%$ 、光電変換効率は  $13.7\%$  であった。

#### 【実施例 20】

##### 【0165】

図 8 は、本発明の実施例 20 に係る積層型光電変換装置 81 を示す断面図である。実施例 19 との違いは、第 1 の中間層 27 と、第 2 の光電変換層 25 との間に、第 1 の中間層 27 の開口部 29 を被覆する第 2 の中間層 33 が形成されていることである。

##### 【0166】

以下、図 8 を用いて、積層型光電変換装置 81 の製造方法について説明する。

まず、実施例 19 と同じ方法で、第 1 の中間層 27 を形成し、第 1 の中間層 27 をエッチングすることにより、開口部 29 を形成するまでの工程を行った。

次に、第 2 の透明導電層 11 と同様の製法で酸化亜鉛を厚さ  $15 \text{ nm}$  で堆積して第 2 の中間層 33 を形成した。

ここで、第 2 の中間層 33 の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第 2 の中間層 33 は、第 1 の中間層 27 の開口部 29 を被覆していることが分かった。

次に、実施例 17 と同じ方法で、第 2 の光電変換層 25 及び裏面電極層 15 を形成した。

以上の工程により、透光性基板 3 側から光を入射する積層型光電変換装置 81 を作製した。

##### 【0167】

得られた積層型光電変換装置の  $\text{AM1.5}$  ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流－電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $13.6 \text{ mA/cm}^2$ 、開放端電圧は  $1.39 \text{ V}$ 、形状因子は  $74\%$ 、光電変換効率は  $13.9\%$  であった。



## 【実施例 21】

## 【0168】

図 9 は、本発明の実施例 21 に係る積層型光電変換装置 91 を示す断面図である。実施例 17 との違いは、本実施例では、第 1 の透明導電層 5 の開口部 7 を覆うように第 2 の透明導電層 11 が形成されている点である。

## 【0169】

第 1 の光電変換層 23、第 2 の光電変換層 25、及び裏面電極層 15 は、実施例 17 と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板 3 側から光を入射する積層型光電変換装置 91 を作製した。

## 【0170】

得られた積層型光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $13.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は  $1.36 \text{ V}$ 、形状因子は  $73\%$ 、光電変換効率は  $12.9\%$  であった。

## 【実施例 22】

## 【0171】

図 10 は、本発明の実施例 22 に係る積層型光電変換装置 101 を示す断面図である。実施例 18 との違いは、本実施例では、第 1 の透明導電層 5 の開口部 7 を覆うように第 2 の透明導電層 11 が形成されている点である。

## 【0172】

第 1 の光電変換層 23、第 2 の光電変換層 25、第 1 の中間層 27、及び裏面電極層 15 は、実施例 18 と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板 3 側から光を入射する積層型光電変換装置 101 を作製した。

## 【0173】

得られた積層型光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $13.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は  $1.39 \text{ V}$ 、形状因子は  $74\%$ 、光電変換効率は  $13.5\%$  であった。

## 【実施例 23】

## 【0174】

図 11 は、本発明の実施例 23 に係る積層型光電変換装置 111 を示す断面図である。実施例 19 との違いは、本実施例では、第 1 の透明導電層 5 の開口部 7 を覆うように第 2 の透明導電層 11 が形成されている点である。

## 【0175】

第 1 の光電変換層 23、第 2 の光電変換層 25、開口部 29 を有する第 1 の中間層 27、及び裏面電極層 15 は、実施例 19 と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板 3 側から光を入射する積層型光電変換装置 111 を作製した。

## 【0176】

得られた積層型光電変換装置の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1 \text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $13.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は  $1.38 \text{ V}$ 、形状因子は  $73\%$ 、光電変換効率は  $13.8\%$  であった。

## 【実施例 24】

## 【0177】

図 12 は、本発明の実施例 24 に係る積層型光電変換装置 121 を示す断面図である。実施例 20 との違いは、本実施例では、第 1 の透明導電層 5 の開口部 7 を覆うように第 2 の透明導電層 11 が形成されている点である。

## 【0178】

第 1 の光電変換層 23、第 2 の光電変換層 25、開口部 29 を有する第 1 の中間層 27

、第2の中間層33及び裏面電極層15は、実施例20と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置121を作製した。

【0179】

得られた積層型光電変換装置のAM1.5 ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1\text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $13.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は  $1.41\text{ V}$ 、形状因子は  $74\%$ 、光電変換効率は  $14.1\%$  であった。

【0180】

(比較例2)

光電変換装置用基板の第1の透明導電層5は1層構造で開口部7は無く、表面凹凸だけが存在すること以外は図6と同じ構造の積層型光電変換装置を以下のように作製した。

【0181】

従来例1と同様にして、光電変換装置用基板まで形成した後、第1の光電変換層13以降の層については実施例18と同様な製法で作製し、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

【0182】

得られた積層型光電変換装置のAM1.5 ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下におけるセル面積  $1\text{ cm}^2$  の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は  $11.8\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は  $1.38\text{ V}$ 、形状因子は  $73\%$ 、光電変換効率は  $11.9\%$  であった。

【0183】

(比較例2、実施例17乃至から24の考察)

表3は上述の比較例2、実施例17乃至から24による積層型光電変換装置の光電変換特性をまとめた結果である。表3より、従来の光電変換装置用基板および中間層を有する比較例2の構造の場合より、実施例17乃至から24の構造の方がいずれの場合においても高い短絡電流密度が得られ、光電変換効率を向上させることができたことが分かる。

【0184】

【表 3】

	第2の透明 導電層	第1の 中間層	第1の 中間層の 開口	第2の 中間層	短絡電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	形状因子 (%)	光電変換効率 (%)
実施例17	×	×	×	×	13.1	1.35	72	12.7
実施例18	×	○	×	×	13.3	1.38	73	13.4
実施例19	×	○	○	×	13.7	1.37	73	13.7
実施例20	×	○	○	○	13.6	1.39	74	13.9
実施例21	○	×	×	×	13.0	1.36	73	12.9
実施例22	○	○	×	×	13.2	1.39	74	13.5
実施例23	○	○	○	×	13.6	1.38	73	13.8
実施例24	○	○	○	○	13.5	1.41	74	14.1
比較例2	×	○	×	×	11.8	1.38	73	11.9

## 【図面の簡単な説明】

【0185】

【図1】本発明の実施例1～から9に係る光電変換装置を示す断面図である。

【図2】本発明の実施例1～から9に係る、第1の透明導電層の開口率と短絡電流密度との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例10～から16に係る光電変換装置を示す断面図である。

【図4】本発明の実施例10～から16に係る、第2の透明導電層の膜厚と光電変換効率との関係を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例17に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。

【図6】本発明の実施例18に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。

【図7】本発明の実施例19に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。

【図8】本発明の実施例20に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。

【図 9】本発明の実施例 21 に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。

【図 10】本発明の実施例 22 に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。

【図 11】本発明の実施例 23 に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。

【図 12】本発明の実施例 24 に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。

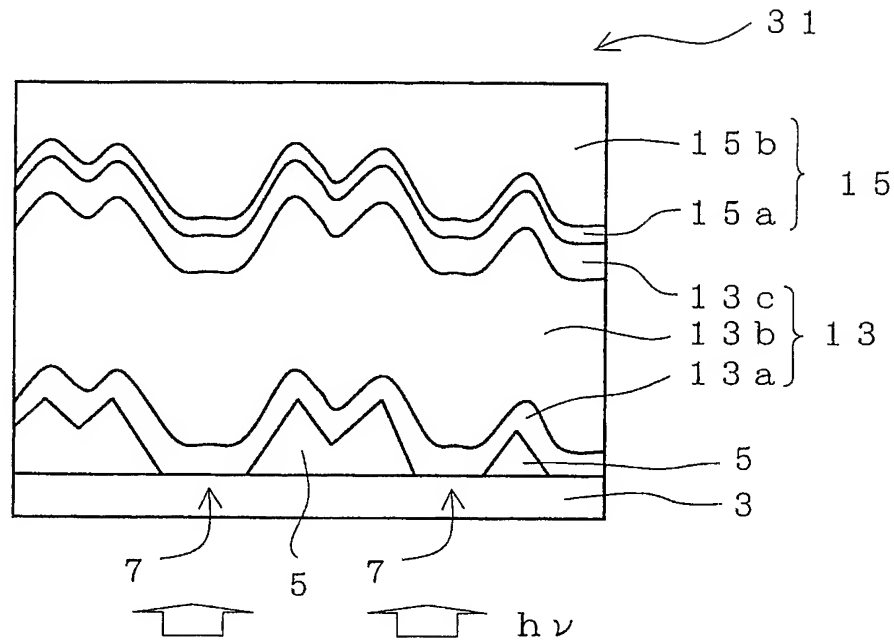
【符号の説明】

【0186】

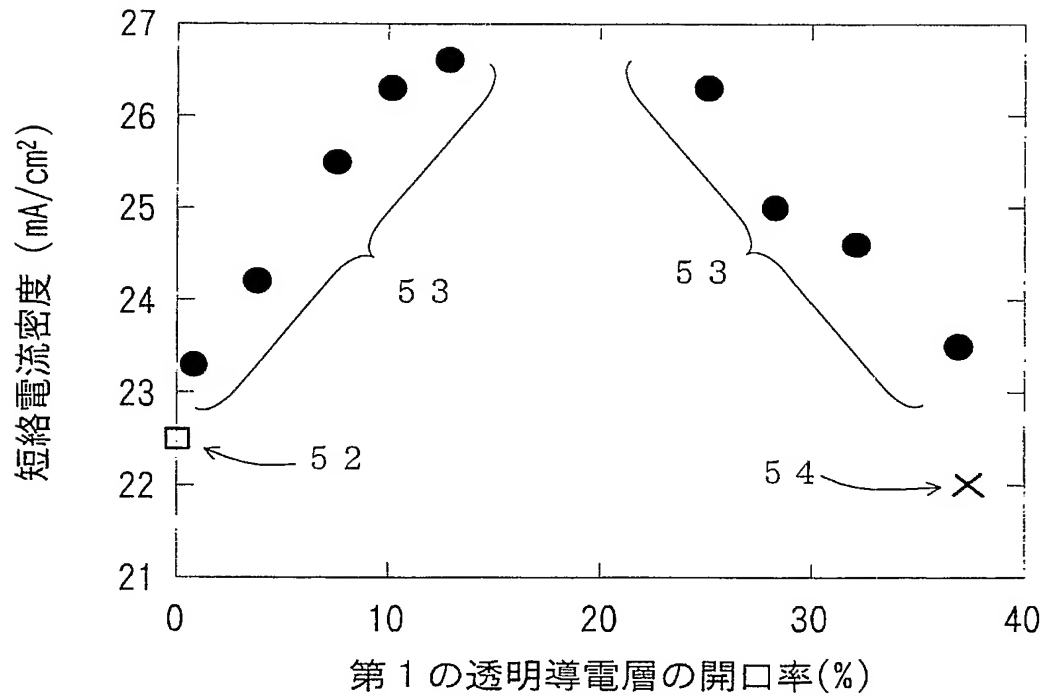
- 31、41 光電変換装置
- 51、61、71、81、91、101、111、121 積層型光電変換装置
- 3 透光性基板
- 5 第1の透明導電層
- 7 開口部
- 9 凹凸
- 11 第2の透明導電層
- 13 光電変換層
- 13a p型半導体層
- 13b i型半導体層
- 13c n型半導体層
- 15 裏面電極層
- 15a 裏面透明導電層
- 15b 導電層
- 23 第1の光電変換層
- 25 第2の光電変換層
- 27 第1の中間層
- 28 凹凸
- 29 開口部
- 33 第2の中間層 33
- 52 従来例 1 についてのデータ
- 53 実施例 1 から 9 についてのデータ
- 54 比較例 1 についてのデータ
- 56 実施例 5 についてのデータ
- 57 実施例 10 から 16 についてのデータ

【書類名】 図面

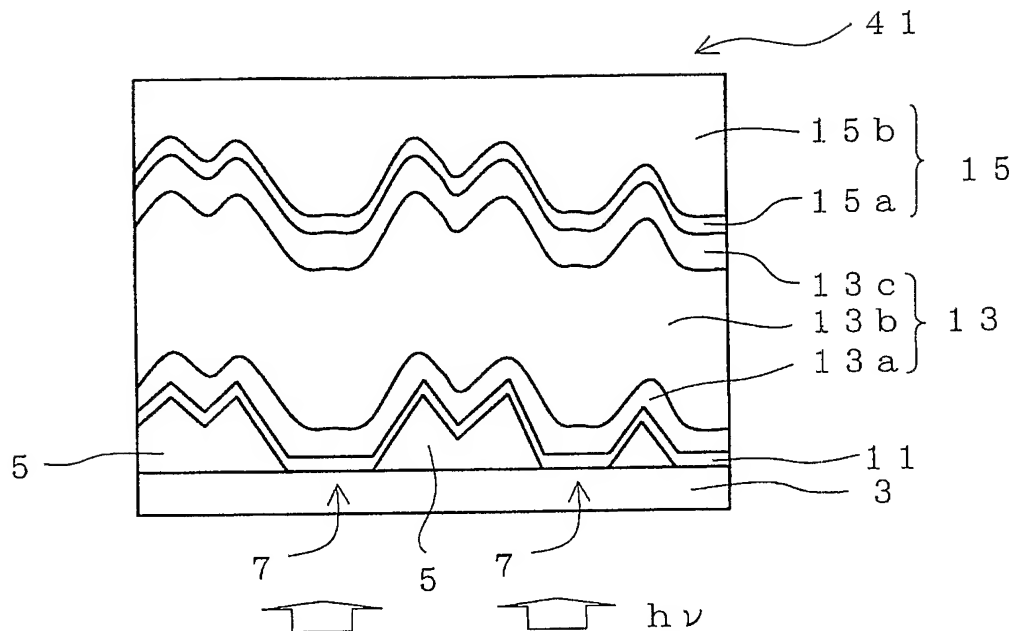
【図 1】



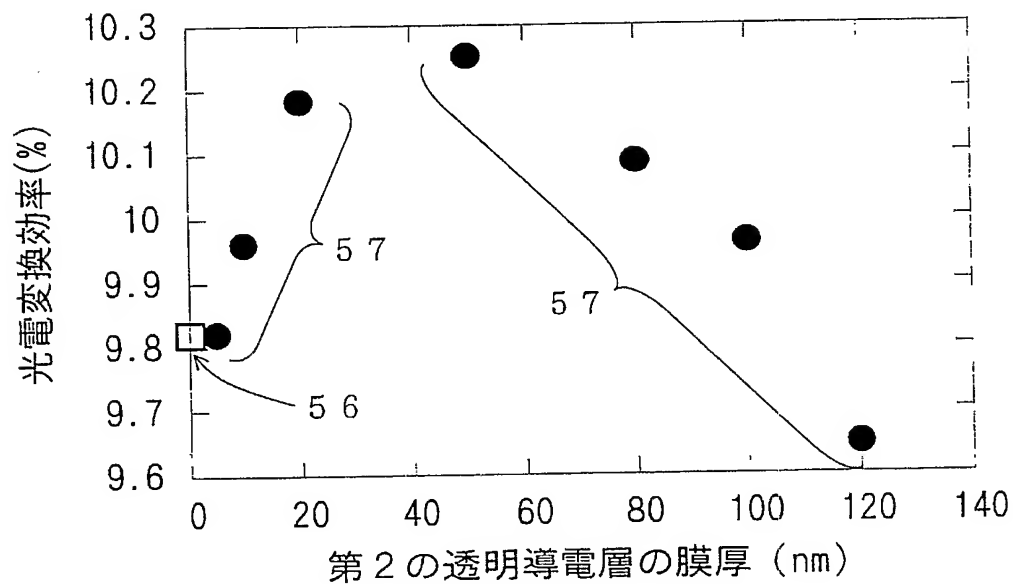
【図 2】



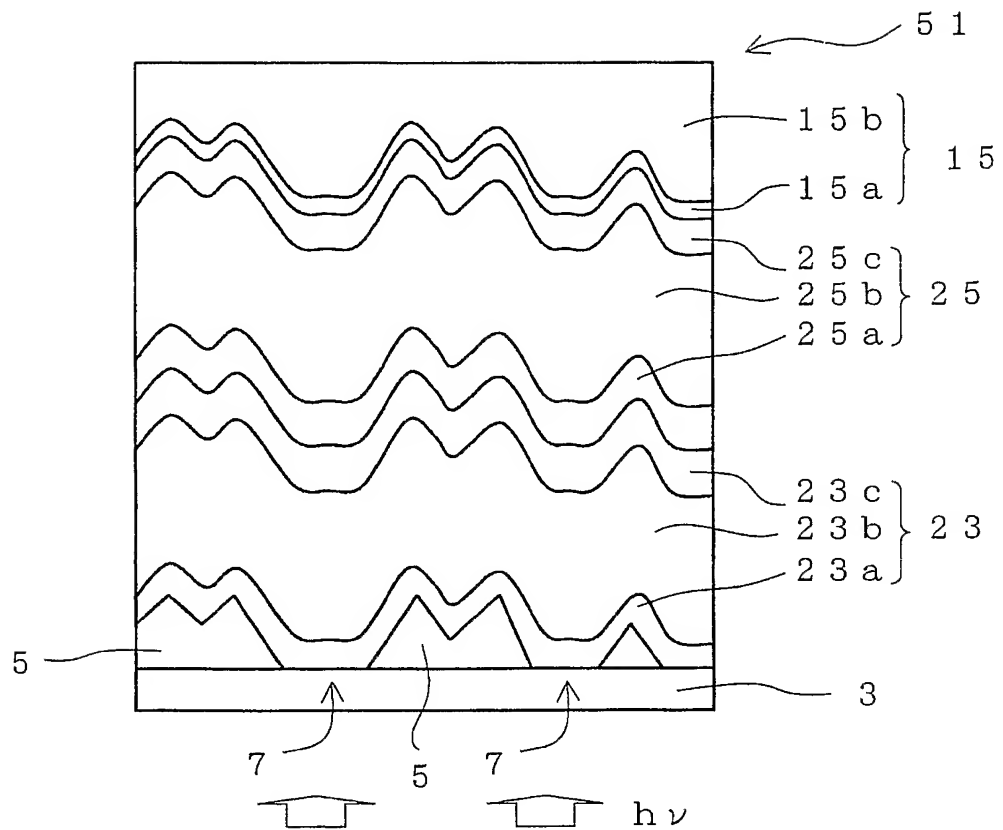
【図 3】



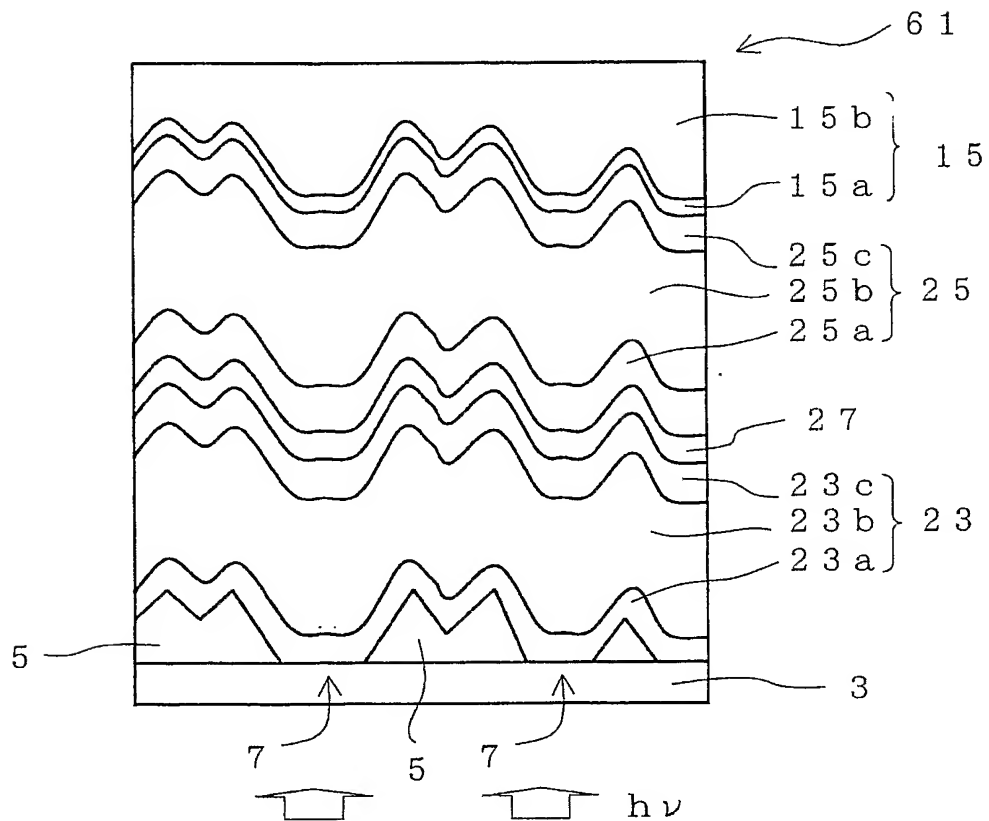
【図 4】



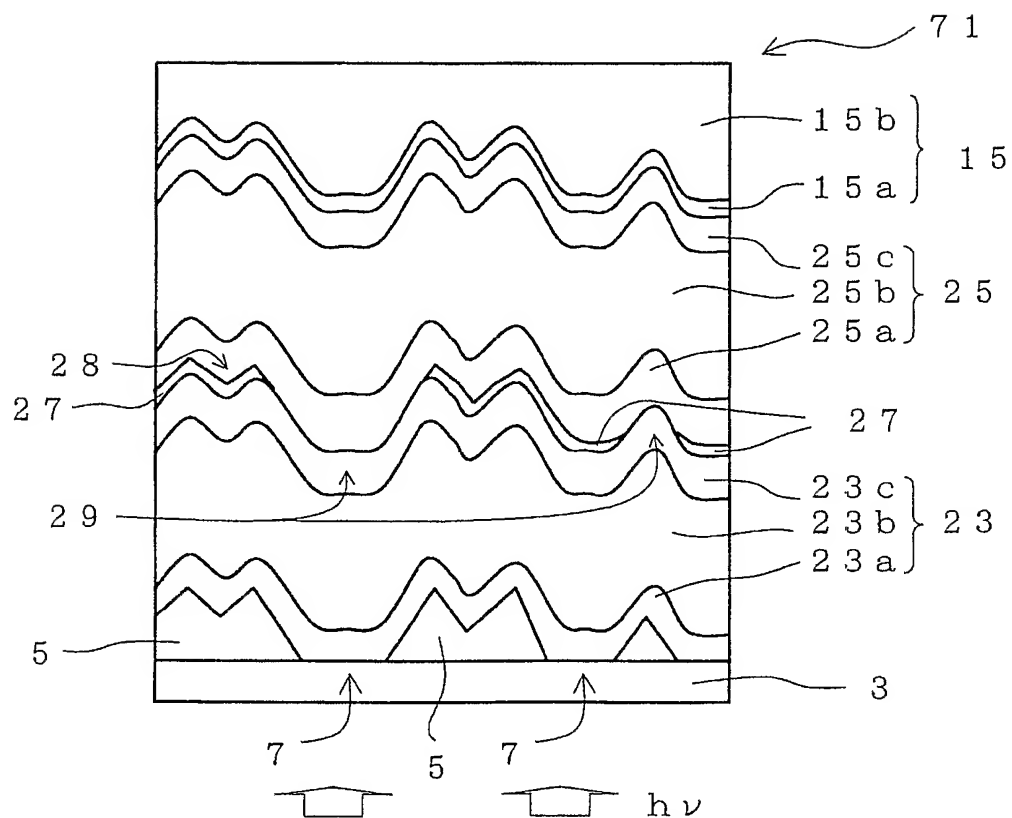
【図 5】



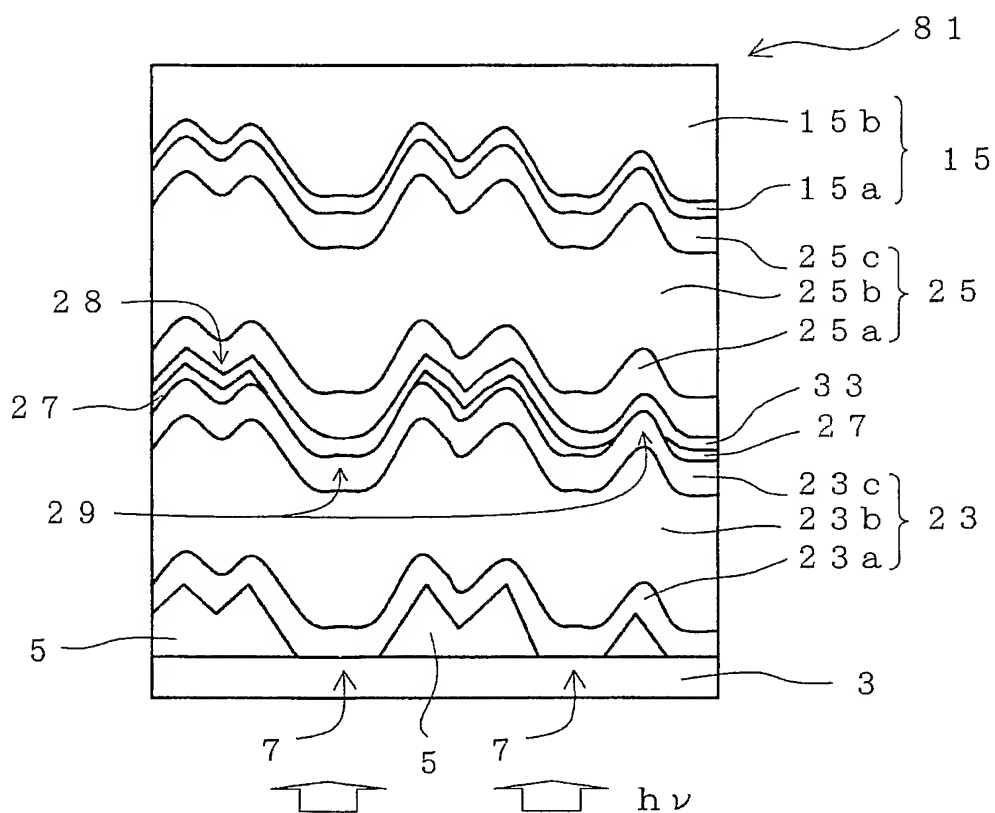
【図 6】



【図 7】

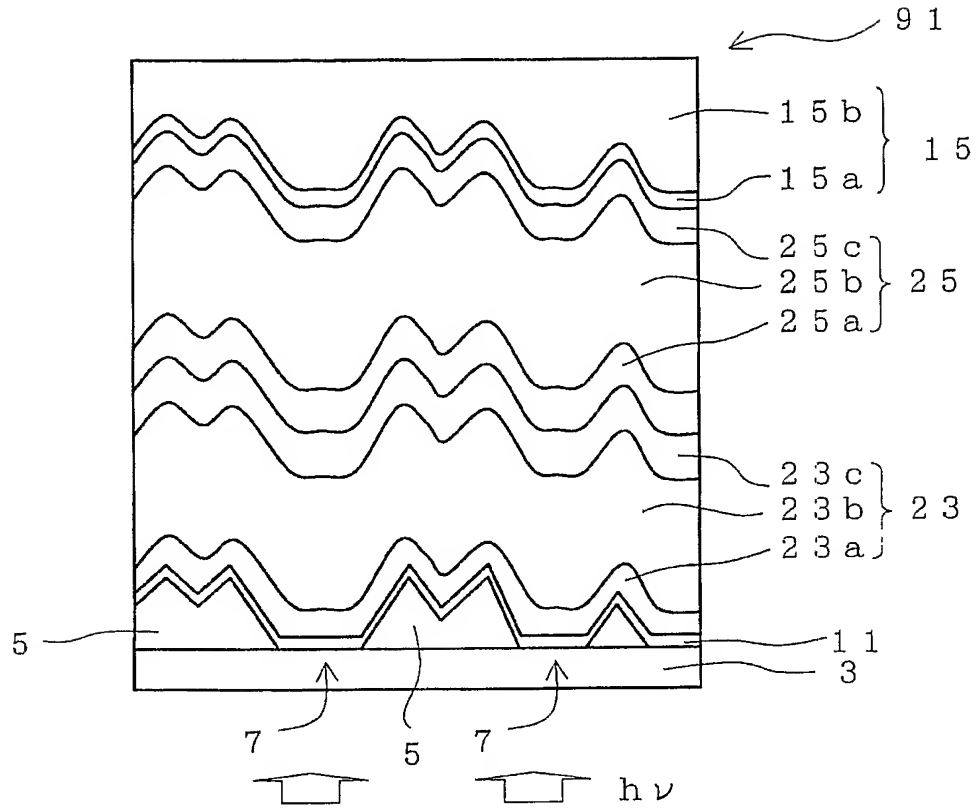


【図 8】

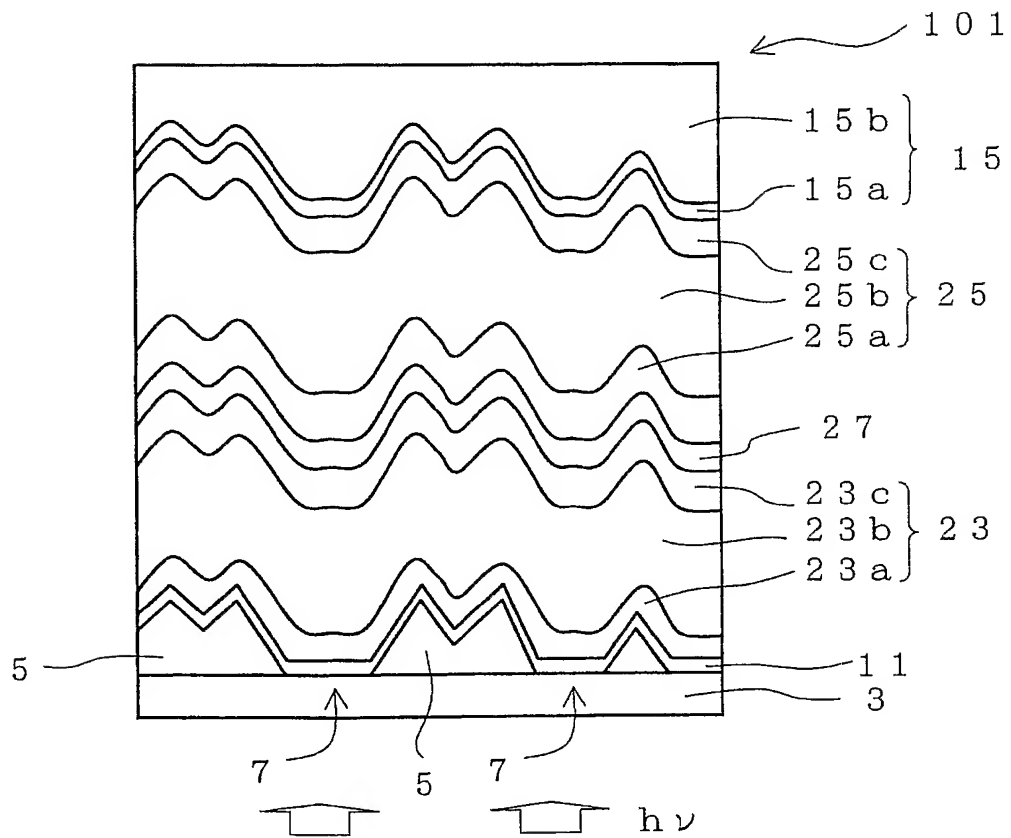




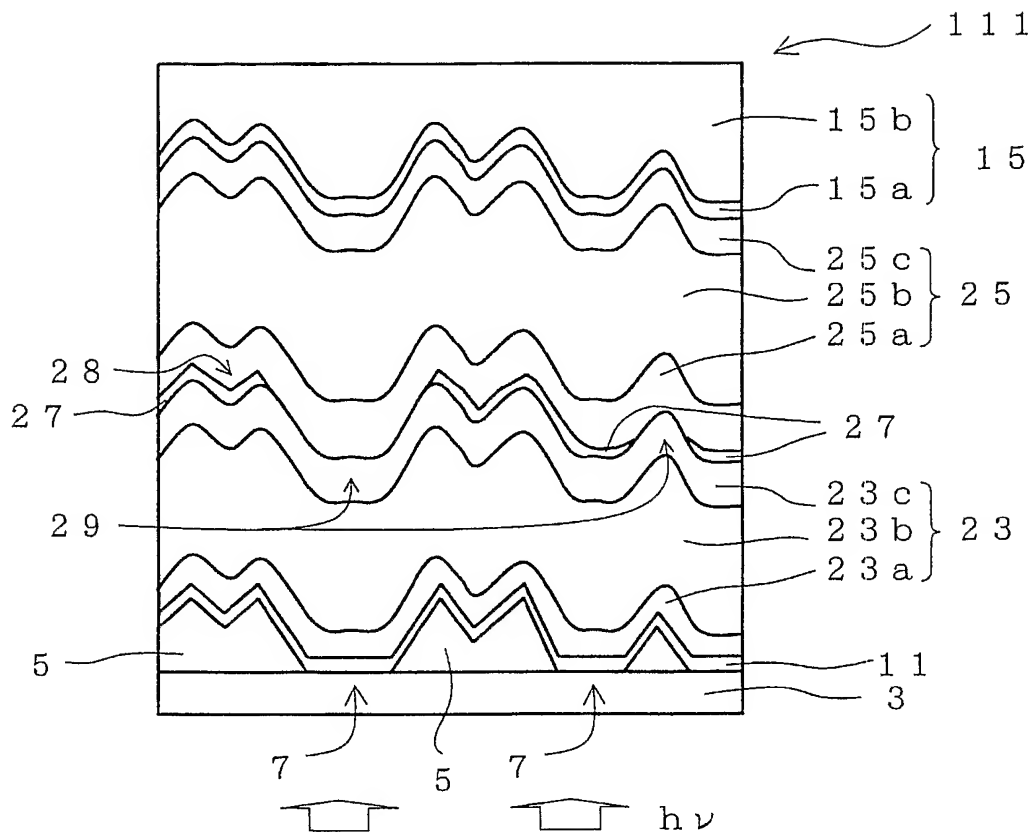
【図 9】



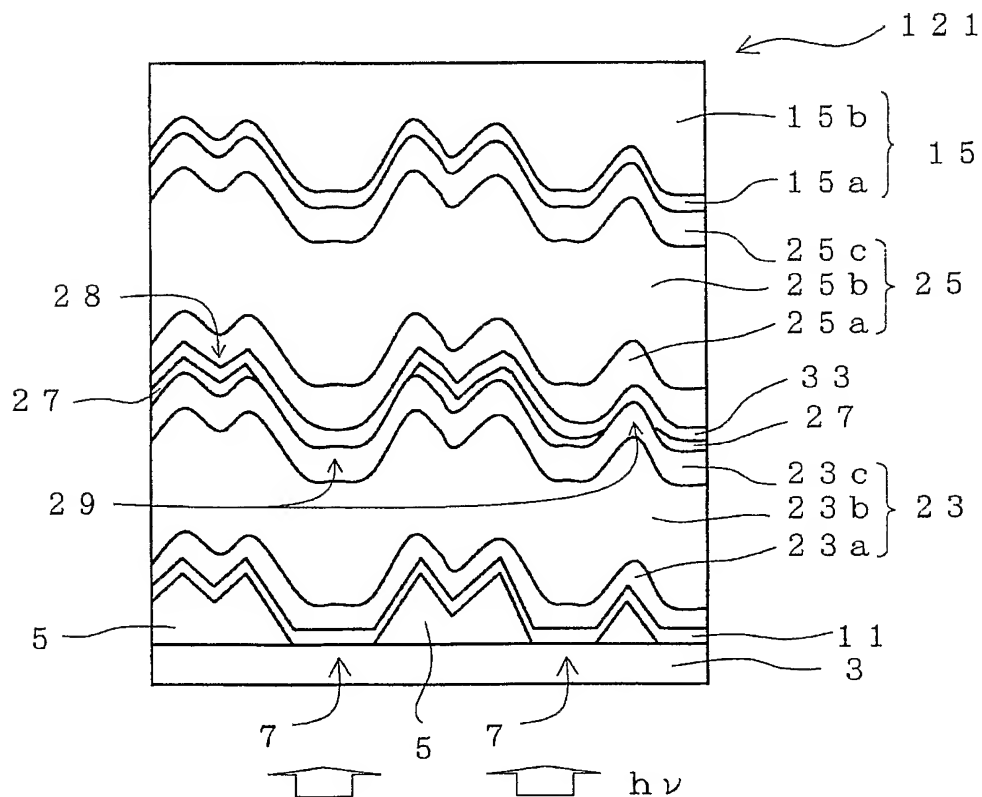
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

透明導電層の膜厚が厚い場合であっても高透過率を確保できる光電変換装置用基板を提供すること。

【解決手段】

本発明の光電変換装置用基板は、基板 3 の少なくとも一部の表面領域上に形成された第 1 の透明導電層 5 を備え、第 1 の透明導電層 5 は、基板 3 を露出させる少なくとも 1 つの開口部 7 を有し、第 1 の透明導電層 5 の開口率が 0.8～37%であり、かつ、開口部 7 の平均半径が  $3.13\mu\text{m}$  以下である。

発明者は、第 1 の透明導電層 5 の開口率が 0.8～37%であり、かつ、開口部 7 の平均半径が  $3.13\mu\text{m}$  以下となるように開口部 7 を形成することにより、第 1 の透明導電層 5 の表面上に凹凸を形成した場合に、高透過率及び高ヘイズ率を両立させることができることを見出し、本発明の完成に到った。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 1 0 0 3 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 0 4 9 ]

1 . 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号  
氏 名 シャープ株式会社